Ueber das

Diamid (Hydrazin)

und einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Rudolf Jay

aus Leipzig.

Erlangen, 1888.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Ueber das

Diamid (Hydrazin)

und einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Rudolf Jay
aus Leipzig.

Erlangen, 1888.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet.

Diese Arbeit wurde im hiesigen königl. Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer ausgeführt. Es sei mir gestattet an dieser Stelle Herrn Privatdocent Dr. Th. Curtius, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, für seinen Beistand, den er mir mit Rath und That reichlich angedeihen liess, sowie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. O. Fischer meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0141

A. Einleitung.

Die Männer, welche vor wenig Jahrzehnten das Fundament zu dem heute so reichgegliederten Gebäude der organischen Chemie mit sicherer Hand legten, stellten es als eine ihrer wichtigsten Aufgaben hin, die Radicale oder Atomgruppen, welche man in den chemischen Verbindungen annehmen musste, auszuscheiden. Aber es zeigte sich, dass, sobald es gelang einen derartigen Atomcomplex abzuspalten, ohne dass derselbe sich mit anderen Elementen oder anders gearteten Atomgruppen zu einer neuen Verbindung vereinigen konnte, derselbe stets die doppelte Molekulargrösse, statt der erwarteten einfachen, zeigte. So spaltete die Essigsäure, die Methylcarbonsäure, bei der Electrolyse nicht das Radical „Methyl," sondern Dimethyl oder Aethan ab. Kurz es gelang niemals ein organisches Radical zu isolieren.

Aber es gelang auch andererseits nicht, alle Atomcomplexe, welche in den organischen Verbindungen sich vorfanden, in verdoppelter Form auszuscheiden. Eines der am häufigsten wiederkehrenden Radicale ist das Amid NH_2, welches zahllose organische Körper enthalten. Diamid $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ konnte man aber nicht, wie das Dimethyl, aus einer Verbindung isolieren. Und doch erschien die Existenz eines solchen Körpers durchaus wahrscheinlich, denn man fand das Analogon zu demselben in dem flüssigen Phosphorwasserstoff, der Verbindung $\begin{matrix} PH_2 \\ | \\ PH_2 \end{matrix}$ auf.

Indessen gelang es wenigstens Körper darzustellen, welche man als Derivate des Diamids betrachten musste, indem in letzterem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Radicale vertreten wurden.

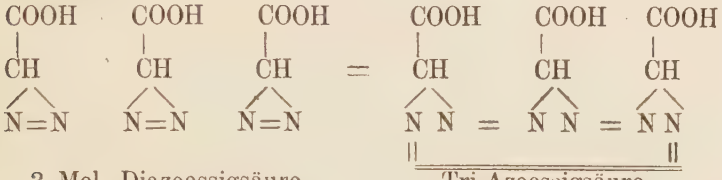
Der älteste dieser Diamid- oder Hydrazinabkömmlinge ist das von Hofmann*) 1863 dargestellte Hydrazobenzol, das symmetrische Diphenylhydrazin $\begin{matrix} NH-C_6H_5 \\ | \\ NH-C_6H_5 \end{matrix}$, welches als Diamid aufgefasst werden muss, in welchem je ein Atom Wasserstoff jeder Amidogruppe durch Phenyl substituirt ist. 1877 gelang es dann Emil Fischer das doppelt gebundene Stickstoffatom (N = N)'', welches als zweiwerthiges Radical die grosse Klasse der Diazo- und Azokörper characterisirt, in der Weise mit Wasserstoff zu beladen, dass das Diamid entstand; aber diese Gruppe löste sich nicht vollständig aus der ursprünglichen kohlenstoffreichen Verbindung aus, sondern blieb stets mit wenigstens einem Radical, einem Phenyl oder Aethyl verbunden. Diese substituirenden Radicale konnte man nicht weiter abspalten, ohne das Diamid selbst auseinander zu sprengen.

Das Diamid selbst zu isolieren, gelang 10 Jahre später Th. Curtius. Er ging ebenfalls von Verbindungen } aus, welche die doppelt gebundene Stickstoffgruppe (N = N)'' enthalten und zwar von den von ihm entdeckten Diazoverbindungen der Fettsäuren, welche diese Gruppe in Gestalt des Radicals $(C\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix})''$ mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden enthalten. Der erste Repräsentant dieser neuen Klasse von Körpern, die Diazoessigsäure (CHN_2COOH), zeigte nun die merkwürdige Eigenschaft, dass sie sich unter dem Einfluss von concentrirten Alkalien polymerisirte. Drei Moleküle vereinigen sich zu einer Tri-Azoessigsäure $C_3H_3N_6(COOH)_3$.

---

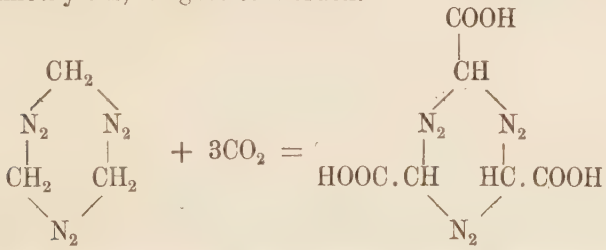
*) Hofmann J. 1863. 424.

Aus den Untersuchungen von Curtius und Lang*) geht hervor, dass diese Tri-Azoessigsäure sehr wahrscheinlich dadurch entsteht, dass in der gewöhnlichen Diazoessigsäure die Gruppe (N = N)" sich einseitig von ihrem Kohlenstoffatom losreisst und sich mit dem Kohlenstoffatom eines zweiten Moleküls Diazoessigsäure, in welchem durch den analogen Vorgang eine Affinität an Kohlenstoff frei wird, verbindet. In dieser Weise treten 3 Moleküle Diazoessigsäure zusammen:



3 Mol. Diazoessigsäure — Tri-Azoessigsäure.

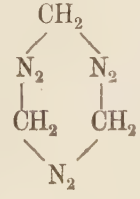
Wie man sieht muss diese Tri-Azoessigsäure als Tricarbonsäure eines neungliedrigen Ringes $C_3H_6N_6$, eines Triazotrimethylens, aufgefasst werden.



Wie Curtius und Lang gezeigt haben, geht die Verbindung $C_3H_6N_6$ aus seiner Tricarbonsäure schon durch Erhitzen auf 100° hervor:

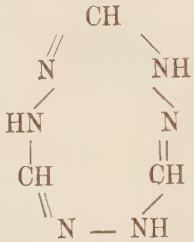
$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} - 3CO_2 = C_3H_6N_6$$

Diese Substanz besitzt aber nicht die Constitution:

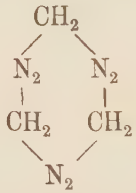


*) J. pr. Chem. 38.

in welcher Gestalt dieselbe offenbar in der prachtvoll goldgelb gefärbten Tricarbonsäure besteht, sondern durch Wanderung des Wasserstoffs vom Kohlenstoff an den Stickstoff entsteht daraus die farblose Substanz:



Wie Pseudoisatin und Pseudoindoxyl nur in ihren Derivaten bekannt sind, in Freiheit gesetzt aber sofort durch Verschiebung von Wasserstoff in das beständige Isatin und Indoxyl übergehen, existirt auch hier die drei Diazogruppen $(N = N)''$ enthaltende Pseudoverbindung, das Triazotrimethylen,



nur in seiner Tricarbonsäure, während dasselbe, daraus abgeschieden, sich in die isomere farblose Verbindung umlagert, welche man als Trimethintriazimid bezeichnen könnte.

Dass die Tri-Azoessigsäure noch unter sich doppelt gebundene Stickstoffatome, also Azogruppen enthält, geht schon daraus hervor, dass sowohl die Säure wie ihre Abkömmlinge prachtvoll gefärbt sind.

Dass die Stickstoffgruppen aber beiderseitig mit verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet sind, demnach als Azogruppen fungiren, wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass diese Stickstoffdoppelatome sich ganz wie diejenigen in den aromatischen Azoverbindungen verhalten, indem dieselben nicht mehr als Stickstoff selbst eliminirt werden können.

Curtius*) fand nun schon, ehe es ihm gelang in Gemeinschaft mit Lang die Natur der Tri-Azoessigsäure aufzuklären, dass diese Säure, sobald man sie mit Mineralsäuren kocht, ihre Stickstoffgruppen (N=N)" unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff, als Hydrazin oder Diamid, in Gestalt sehr beständiger Salze, von den Kohlenstoffatomen der Muttersubstanz vollständig ausscheidet.

Im November 1887 veranlasste mich Herr Dr. Curtius, den Verlauf dieses merkwürdigen Processes näher zu studiren, die noch sehr unvollkommene Darstellung der interessanten Hydrazinsalze möglichst zu verbessern, und namentlich durch Herstellung einer Reihe von Condensationsproducten mit Aldehyden und Ketonen die Analogie zwischen dem Phenylhydrazin, jener Substanz, welche sich unter den Händen ihres Entdeckers und seiner Schüler als so eminent fruchtbringend erwiesen hatte, und dessen nun darstellbarer Muttersubstanz, dem Hydrazin oder Diamid zu prüfen.

Die folgenden Blätter bergen die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

B. Theoretischer Theil.

Tri-Azoessigsäure $C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$ zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Mineralsäuren nach der Gleichung:

$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} + 6H_2O = 3N_2H_4 + 3CO_2 + 3HCOOH$$

in Hydrazin, Ameisensäure und Kohlensäure.

Dem Zerfall in Ameisensäure und Kohlensäure geht die Bildung von Oxalsäure voraus. Je nach der Concentration der angewandten Mineralsäuren, erhält man mehr oder weniger von dieser letzteren Substanz, jedoch immerhin nur wenig im Verhältniss zu den auftretenden Spaltungspro-

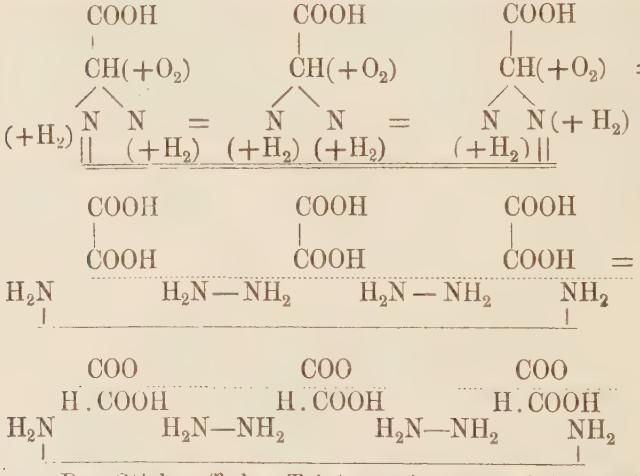
*) Berichte XX. 1632.

ducten. Substituirt man jedoch das Carboxylwasserstoffatom der Tri-Azoessigsäure durch ein Alkyl, so zerfällt, wie Curtius und Lang gezeigt haben, der so gewonnene Tri-Azoessigaether vollständig, nach der Gleichung:

$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + 6H_2O = 3N_2H_4 + 3\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOH\end{matrix},$$

in Oxalsäureäther und Hydrazin.

Schematisch dargestellt würde sich der Vorgang der Hydrazinbildung unter Zugrundelegung der von Curtius und Lang aufgestellten Constitutionsformel für die Tri-Azoessigsäure, in folgender übersichtlicher Weise vollziehen:



Der Stickstoff der Tri-Azoessigsäure wird quantitativ in Form von Hydrazin ausgeschieden. Es tritt kein gasförmiger Stickstoff mehr aus.

Wenn man diesen Zerfall der Tri-Azoessigsäure mit der eleganten Umwandlung der gewöhnlichen Diazoessigsäure durch Wasser in Glycolsäure und Stickstoff vergleicht:

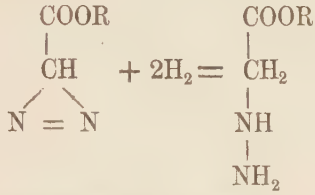
$(CHN_2COOH)x - 2H_2O = N_2H_4 + CO_2 + HCOOH$
Tri-Azoessigsäure.

$CHN_2COOH + H_2O = CH_2(OH).COOH + N_2,$
Diazoessigsäure.

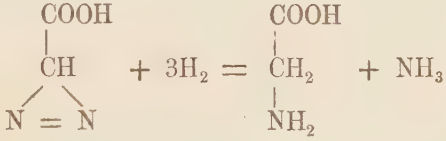
so erscheint es fast unglaublich, dass beide Säuren noch dieselbe Gruppe $(N = N)''$ enthalten, zu welcher Annahme

man durch das sonstige Verhalten der Tri-Azoessigsäure gezwungen wird.

Die Auflösung der Diazogruppe $(N=N)''$ in Form des Diamids, geschieht auch partiell bei der Reduction des Diazoessigaethers mit Zinkstaub und Eisessig. Hier bildet sich, nach der Gleichung:



jedenfalls Hydrazinessigaether; denn bei fortschreitender Reduction erhält man, wie Curtius*) gezeigt hat, nach der Gleichung:



schliesslich Glycin und Ammoniak. In kleinen Mengen werden aber auch bei diesem Process Diamidsalze, wie durch die Benzalverbindung nachgewiesen werden konnte, ausgeschieden.

Kocht man Diazoessigaether mit verdünnten wässrigen Alkalien, so entsteht einfach, unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser, Glycolsäure und Stickstoff. Setzt man aber Zink- oder Aluminiumfeile hinzu, so werden ausserdem beträchtliche Mengen Hydrazin gebildet. Der Verbrauch an Metall ist aber ausserordentlich gering und wahrscheinlicher ist es auch hier wesentlich das verdünnte Alkali, welches wie beim Erhitzen des Diazoessigaethers mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, zunächst partielle Umwandlung in polymere Tri-Azoverbindungen veranlasst, welch' letztere dann beim Ansäuern der Lösungen Hydrazinsalze ausscheiden.

---

*) B. XVII. 957.

Das freie Diamid $\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix}$ ist noch nicht isoliert worden. Es bildet ein Gas oder eine niedrig siedende Flüssigkeit, welche ausserordentliche Verwandschaft zum Wasser besitzt. Da bei den Reactionen, durch welche man es mittelst der Oxyde der Alkalien oder alkalischen Erden aus seinen Salzen ausscheidet, stets Wasser entsteht, so konnte es noch nicht wasserfrei in ausgiebiger Menge dargestellt werden. Mit Wasser bildet es ein Hydrat, welches bei 119° unzersetzt siedet. Dieses Hydrat verflüchtigt sich im Vacuum über wasserfreiem Aetzkali vollständig.

Dass der nur in ihren Salzen und Derivaten analysirten, Verbindung (NH_2) wirklich die Molekulargrösse $(NH_2)_2$ zukommt, dass dieselbe also Diamid ist, folgt aus der Bildung eines Monochlorhydrates von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}NH_2HCl\\|\\NH_2\end{matrix}$$

Hydrazinmonochlorhydrat,

welches aus dem Bichlorhydrat durch längeres Erwärmen auf 170° entsteht. Ferner ist die Molekulargrösse des Benzalazins und Cinnamylidenazins, zweier Körper von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}N=CH-C_6H_5\\|\\N=CH-C_6H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}N=CH-CH=CH-C_6H_5\\|\\N=CH-CH=CH-C_6H_5\end{matrix}$$

Benzalazin Cinnamylidenazin,

welche aus Benzaldehyd, respective Zimmtaldehyd und Hydrazin unter Austritt von Wasser entstehen, nach Raoult's Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Benzol und von Eisessig festgestellt worden. Diese Versuche bestätigen ebenfalls, dass das Hydrazin die Molekulargrösse (NH_2) zweimal besitzt.

Hydrazin ist das stärkste Reductionsmittel, welches wir kennen; es reducirt beim einfachen Erhitzen seines Sulfates zum Schmelzen, die Schwefelsäure nicht allein zu Schwefel, sondern sogar zu Schwefelwasserstoff. Zahlreiche andere

Reductionserscheinungen finden sich im experimentellen Theile ausgeführt. Bei allen Reductionsprocessen auf nassem Wege geht es wieder in das Radical $(N_2)''$ über, aus welchem es entstanden ist; es gibt seinen ganzen Stickstoffgehalt gasförmig ab z. B.:

$$2\,PtCl_4 + N_2H_4(HCl)_2 = 2\,PtCl_2 + N_2 + 6HCl.$$

Man kann daher mit Hydrazin Reductionserscheinungen herbeiführen, ohne, mit Ausnahme von Wasser, irgend einen fremden Körper in die Reaction einzuführen, ein Umstand, der für die analytische Chemie von derselben Bedeutung werden dürfte, wie die Anwendung des Ammoniaks als Neutralisations- und Fällungs-Mittel.

Hydrazin verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt und zwar mit ersteren ausserordentlich leicht schon in saurer Lösung in der Kälte und bei der allergrössten Verdünnung. Da in der Verbindung $\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix}$ die beiden Amide Aldehydgruppen gegenüber vollkommen gleichwerthig sind, treten stets zwei Moleküle eines einwerthigen Aldehyds mit einem Molekül Hydrazin zusammen, z. B.

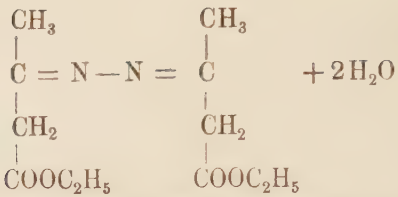
$$\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5-CHO\\C_6H_5-CHO\end{matrix} = \begin{matrix}N=CH-C_6H_5\\|\\N=CH-C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O$$

Benzalazin

gleichgültig in welchem Verhältniss man die Componenten aufeinander einwirken lässt.

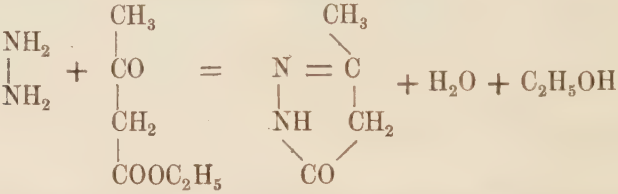
Die β-Ketonsäureäther machen aber von dieser Regel, dass die beiden Amide gleichwerthig wirken, eine Ausnahme. Aus Hydrazin und Acetessigäther musste im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_2\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + H_2N-NH_2 + \begin{matrix}CH_3\\|\\OC\\|\\CH_2\\|\\COOC_2H_2\end{matrix} =$$



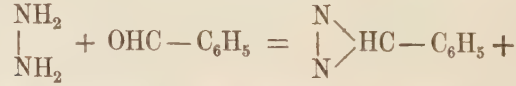
eine Hydrazinverbindung des Acetessigäthers selbst entstehen. Statt dessen vereinigt sich nur ein Molekül Acetessigäther mit einem Molekül Hydrazin und zwar in derselben Weise, wie sich Phenylhydrazin mit Acetessigäther condensirt.

Ausser einem Molekül Wasser, tritt noch ein Molekül Alkohol aus; es entsteht Methylpyrazolon.



In diesem Körper ist noch eine Imidogruppe enthalten, welche im Antipyrin und allen bis jetzt bekannten Pyrazolonderivaten durch Phenyl ersetzt ist. Die Substanz ist daher im Stande mit Metallsalzen, wie Silbernitrat, Doppelsalze zu bilden.

Diamid und Aldehyde oder Ketone konnten sich aber auch in der Weise mit einander vereinigen, dass aus einem Molekül Hydrazin, je ein Wasserstoff von beiden Amidogruppen mit dem Sauerstoff einer Aldehydgruppe austreten, z. B.:



Die Entstehung eines derartigen Körpers ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Ob vielleicht die gewöhnlichen Ketone in diesem Sinne reagiren können, ist noch nicht erwiesen.

C. Experimenteller Theil.

Darstellung von Hydrazinsalzen aus Tri-Azoessigsäure.

Diazoessigaether wird nach der von Curtius u. Lang angegebenen Methode*) in Tri-Azoessigsaures Natron verwandelt. Von diesem durch Waschen mit Alkohol möglichst sorgfältig gereinigten Rohproduct ausgehend, kann man auf verschiedenen Wegen zu den Salzen des Hydrazins gelangen.

Erstens: 100 gr. rohes Tri-Azoessigsaures Natron werden in einer Schüttelflasche mit 400 cbcm. Wasser versetzt und 100 cbm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5 aqu.) dazugegeben. Die Flüssigkeit muss stark sauer reagiren, man schüttelt die Mischung so lange, als noch Gasentwicklung erfolgt und lässt hierauf zwölf Stunden stehen. Die abgeschiedene Tri-Azoessigsäure wird abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und kann, da sie nahezu vollkommen rein ist, sofort mit Salzsäure zerlegt werden; reines Hydrazindichlorid bleibt beim Eindampfen zur Trockne zurück.

Aus dem sauren rothgefärbten Filtrat der Säure kann man, nachdem dasselbe so lange gekocht worden ist bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, mit Benzaldehyd noch etwa 10 gr. Benzalazin ausschütteln. Das Benzalazin wird, falls man zuviel Benzaldehyd zugefügt hat, durch Aether der Lösung entzogen; im anderen Falle direct abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die aetherische Lösung wird zur Trockne verdampft, der feste Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt und durch Einleiten von Wasserdampf zerlegt. Hierbei destillirt Benzaldehyd über, und das betreffende Mineralsalz des Hydrazins bleibt zurück.

Zweitens: Man kann auch das rohe Natronsalz direct mit sehr verdünnter Schwefelsäure solange kochen, bis die Kohlensäureentwicklung beendet, und die Farbe der Lösung

*) Privatmittheilung.

möglichst hell geworden ist. Man erhält, falls man das Natronsalz nach der von Curtius und Lang angegebenen Methode sorgfältigst gereinigt hat, nach dem Kochen mit Säure eine nur noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit; dieser wird nach dem Erkalten, in der eben angegebenen Weise, mit möglichst wenig Benzaldehyd das Hydrazin entzogen. Die Ausbeute beträgt bei der ersteren Methode bis zu 60% vom angewandten Azoessigäther.

Darstellung von Hydrazin durch Reduction von Diazoessigaether.

A. Reduction in saurer Lösung.

Azoessigaether wird bekanntlich durch Zinkstaub in einer aetherischen Eisessiglösung zu Ammoniak und Glycocoll reducirt. Curtius*) beobachtete dabei intermediär die Entstehung einer Verbindung, welche lebhaft Fehling'sche Lösung reducirte. Er sprach dieselbe als Hydrazinessigaether an. Einmal gelang es ihm wenige gut ausgebildete reguläre Krystalle eines Chlorhydrates zu isolieren, welche stark reducirende Eigenschaften besassen und bei 197° C. unter Gasentwicklung zu einem klaren Glase schmolzen **). Der Schmelzpunkt des später dargestellten Hydrazindichlorhydrates zeigt, dass dieser Körper nicht salzsaurer Hydrazinessigaether, sondern Hydrazinbichlorhydrat war; Curtius hat also ein Hydrazinsalz schon im Sommer 1883 unter den Händen gehabt. Die Reduction in saurer Lösung eignet sich aber, wie ich gefunden habe, nicht zu einer vortheilhaften Gewinnung des Hydrazins. Zweifellos entstehen hierbei reichlich noch nicht näher untersuchte und schwer zu isolierende andere Hydrazinverbindungen, indessen nur wenig Hydrazin.

Wiederholt habe ich festgestellt, dass wenn man Diazoessigaether mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, bis die Lösung entfärbt ist, mit viel Wasser verdünnt und dann

*) Berichte XVIII. 1299.

**) Curtius, Habilitationsschrift P. 92.

mit Benzaldehyd ausschüttelt, man nur unbeträchtliche Mengen an Benzalazin erhält.

B. Reduction in alkalischer Lösung.

Reducirt man dagegen mit Zink oder Zinkstaub, noch besser mit Aluminiumfeile, Diazoessigaether in verdünnter Alkalilauge (1 : 10 aqu.), so erhält man, wenn man nach Beendigung der Reaction, welche durch Erwärmen unterstützt wird, stark verdünnt und ansäuert, eine wesentlich bessere Ausbeute an Hydrazin. Indessen ist auch diese Methode lange nicht so ergiebig, wie die Darstellung aus Tri-Azoessigsaurem Natron.

Es wird sicher gelingen, von anderen Körpern ausgehend, durch Reductionsprocesse, aber zweifellos nur in alkalischer Lösung, zum Hydrazin zu gelangen. Ausführliche Versuche sind darüber im Gange.

Versuche zur Erläuterung der Bildungsweise des Hydrazins aus Tri-Azoessigsäure.

I. Der Stickstoff der Tri-Azoessigsäure geht quantitativ in Hydrazin über.

Tri-Azoessigsäure zerfällt unter Wasseraufnahme, nach der Gleichung:

$$(CHN_2COOH)_3 + 6H_2O = 3N_2H_4 + 3CO_2 + HCOOH,$$

in Hydrazin, Kohlensäure und Ameisensäure. Ich habe nachgewiesen, dass der Stickstoff bei diesem Process quantitativ als Hydrazin ausgeschieden wird.

Die freie Säure wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand gewogen und dann in dem Apparate, wie denselben Curtius*) zur Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege angegeben hat, mit überschüssigem Platinchlorid gekocht. Der auftretende Stickstoff wurde aufgefangen, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, mit Wasser wieder aufgenommen und das zurückbleibende Platinchlorid abfiltrirt und nach dem Glühen gewogen, in Form von Platin.

*) Curtius, Habilitationsschrift P. 46.

0,4999 gr. Tri-Azoessigsäure, mit 3 Molekülen Wasser krystallisirt, gaben, mit Salzsäure eingedampft, und mit Platinchloridlösung gekocht 109,4 cbcm. Stickstoff bei 21° 739 mm.; entsprechend 0,121018 gr. Stickstoff bei 0° und 760 mm. und nach dem Glühen des abfiltrirten $PtCl_2$ 1,6405 gr. Platin.

Berechnet.	Gefunden.
26,66% N.	26,62% N.
1,6959 gr. Pt.	1,6405 gr. Pt.

III. Nachweis der Kohlensäure.

Aus obigem Versuche folgt schon, dass der bei der Zersetzung der Tri-Azoessigsäure entwickelten Kohlensäure kein Stickstoff mehr beigemengt sein kann. Die Kohlensäureabspaltung selbst geht indessen, bei dieser Reaction nach in oben angeführtem Apparate, angestellten quantitativen Versuchen, je nach der Concentration der zersetzenden Mineralsäure, mehr oder weniger vollständig vor sich. Curtius und Lang*) haben nachgewiesen, dass der Aether der Tri-Azoessigsäure durch Kochen mit Säuren nahezu vollkommen in Hydrazinsalz und Oxalsäure zerfällt. Bei der Zersetzung der freien Säure entsteht ebenfalls gewöhnlich etwas Oxalsäure (I) während die Reaction zum grössten Theile (II) bis zum Zerfall der Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure fortschreitet.

(I) $CHN_2COOH + 2H_2O = N_2H_4 + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$

(II) $CHN_2COOH + 2H_2O = N_2H_4 + CO_2 + HCOOH.$

III. Nachweis der Ameisensäure.

Kocht man Tri-Azoessigsäure mit verdünnter Schwefelsäure in einem Kolben am Rückflusskühler bis die Flüssigkeit, unter Kohlensäureentwicklung, entfärbt ist und destillirt letztere hierauf ab, so geht mit den Wasserdämpfen eine stechend riechende, stark saure Flüssigkeit über, welche

*) Privatmittheilung.

nach den folgenden Versuchen aus reiner Ameisensäure besteht. Das wässrige Destillat wurde entweder mit Ammoniak oder Barytwasser neutralisirt, auf ein sehr kleines Volumen eingedampft und schliesslich im Vacuum concentrirt.

Ameisensaures Ammonium $HCOONH_4$.

Das so erhaltene Ammoniumsalz krystallisirte in zolllangen anisotropen wasserhellen Tafeln, welche leicht in Wasser löslich sind, sauer reagiren, in der Kälte mit Natronlauge Ammoniak entwickeln und in concentrirter wässriger Lösung, auf Zusatz von Silbernitrat, ein anisotrop-krystallinisches, weisses, ziemlich leicht lösliches, in der Kälte beständiges Silbersalz ausfallen lassen, dessen erwärmte Lösung alsbald Silber unter Spiegelbildung ausscheidet. Das Ammoniumsalz reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und schmilzt zwischen 114–116° C.*).

0,1500 gr. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1049 gr. CO_2 und 0,1122 gr. H_2O; entsprechend 0,02861 gr. C. und 0,01247 gr. H. 0,2137 gr. gaben bei 15° und 734 mm., 42,3 cbcm. N.; entsprechend 0,04782 gr. N. bei 0° u. 760 mm.

Berechnet $HCOONH_4$		Gefunden.
	p. c.	p. c.
$C_1 = 12$	19,05	19,06
$H_5 = 5$	7,94	8,31
$N = 14$	22,22	22,38
$O_2 = 32$	50,79	50,25
$M = 63$	100,00	100,00

Ameisensaures Barium $\begin{matrix} HCOO \\ HCOO \end{matrix}\!\!>\!Ba$.

Das Salz krystallisirte beim Eindunsten im Vacuum wasserfrei in harten, kurzen, glasglänzenden Prismen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Dieselben geben beim Kochen mit Schwefelsäure den beissenden Geruch der Ameisensäure.

*) Nach Grailich J. 1858. 281 schmilzt Ameisensaures Ammonium schon bei 100°.

0,1715 gr. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,0652 gr. CO_2 und 0,0140 gr. H_2O.: entsprechend 0,01778 gr. C. und 0,001555 gr. H. —

0,5004 gr. gaben, mit H_2SO_4 in wässriger Lösung gefällt, 0,5133 gr. Ba SO_4: entsprechend 0,3018 gr. Ba. —

Berechnet $\begin{matrix}HCOO\\HCOO\end{matrix}\!\!>$Ba.		Gefunden.
	p. c.	p. c.
C_2 = 24	= 10,57	10,37
H_2 = 2	= 0,88	0,91
O_4 = 64	= 28,19	28,39
Ba = 137	= 60,36	60,23
M = 227	100,00	100,00

Salze des Hydrazins.

Hydrazin verbindet sich mit ein oder zwei Molekülen einbasischer Säuren zu sehr beständigen Salzen. Dieselben besitzen, selbst in saurer Lösung, ausserordentlich stark reducirende Eigenschaften, wobei Stickstoff und Wasser gebildet wird. Dieser Zerfall sichert ihnen eine bedeutende Zukunft in der Anwendung bei analytisch-chemischen Processen. Für sich erhitzt, zersetzen sie sich bei hoher Temperatur unter Bildung von Ammoniumsalzen, Stickstoff und Wasserstoff. Versetzt man Hydrazinsalze mit einem salpetrigsauren Salz, so entweicht Stickstoff unter heftigem Aufschäumen.

Von den untersuchten Verbindungen ist nur das Hydrazinsulfat in Wasser schwer löslich, in Alkohol sind dieselben alle sehr wenig oder unlöslich.

Die Salze des Hydrazins besitzen zum Theil ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und zwar scheinen die meisten derselben mit den entsprechenden Salzen des Ammoniums isomorph zu sein, jedenfalls ist dies beim Bichlorid, wahrscheinlich auch beim Sulfat der Fall.

Hydrazinbichlorid zeigt sogar bei schnellem Auskrystallisiren dieselben characteristischen federförmigen Gebilde, welche das Chlorammonium aufweist. Von Salzen mit einem Molekül Säure wurde bisher das Monochlorhydrat untersucht.

Hydrazinbichlorhydrat $\begin{matrix} NH_2HCl\,^*) \\ | \\ NH_2HCl. \end{matrix}$

Krystallisirt aus Wasser in grossen glasglänzenden Octaedern, welche, nach gütiger Mittheilung des Herrn Professor Oebbeke, dem regulären System zugehören. Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heissem Alkohol. Das Salz zieht mit Begierde Wasser an, schmilzt bei 198° C. unter Salzsäureentwicklung zu einem klaren Glase, dem Hydrazinmonochlorhydrat $\begin{matrix} NH_2HCl \\ NH_2 \end{matrix}$. Schmilzt und verzischt bei schnellem Erhitzen im Reagenzrohr heftig und verpufft häufig unter Feuererscheinung, ein Zeichen dass Wasserstoffentwickeltwird. Bei längerem Erhitzen auf 240° zerfällt das anfangs gebildete Monochlorhydrat vollständig in Chlorammonium, Stickstoff und Wasserstoff. Ein quantitativer Versuch, bei welchem die Salzsäure aufgefangen und das zurückbleibende reine Chlorammonium gewogen wurden, ergab, dass die schliessliche Zersetzung des Hydrazinbichlorhydrats nach der Gleichung:

$$2\ \begin{matrix} NH_2HCl \\ NH_2HCl \end{matrix} = 2\ NH_4Cl + N_2 + H_2 + 2\ HCl$$

vor sich geht.

Ob hierbei nicht vielleicht auch das unbekannte Diimid $\begin{matrix} NH \\ || \\ NH \end{matrix}$ entsteht, ist noch nicht ermittelt.

Ich habe noch einmal eine Wasserstoff- und Stickstoff-Analyse der bereits von Curtius untersuchten Substanz ausgeführt:

0,0808 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,0439 gr. H_2O; entsprechend 0,00487 gr. H.

0,1133 gr. Substanz gaben bei 23° und 740mm 27,7 cbcm Stickstoff; entsprechend 0,03037 gr. N bei 0° und 760 mm.

---

*) Vergl. Curtius Ber. XX. 1533.

Berechnet $N_2H_4(HCl)_2$			Gefunden.
		p. c.	
H_6	= 6 =	5,72	6,03
N_2	= 28 =	26,66	26,80

Versetzt man Hydrazinbichlorid mit Platinchlorid, so erhält man kein Doppelsalz, sondern heftige Gasentwicklung. Platinchlorid wird dabei zu Platinchlorür reducirt und der Gesammtstickstoff gasförmig abgeschieden.

Durch quantitative Versuche in dem mehrfach erwähnten Apparate wurde ermittelt, dass der Process sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} NH_2HCl \\ NH_2HCl \end{matrix} + 2\ PtCl_4 = N_2 + 6\ HCl + 2\ PtCl_2$$

vollzieht.

1) 0,1005 gr. gaben beim Kochen mit conc. $PtCl_4$lösung bei 20° und 740 mm 25,4 cbcm N; entsprechend 0,028277 gr N bei 0° und 760 mm. und nach dem Glühen des ausgeschiedenen $PtCl_2$ 0,3510 gr. Pt.

2) 0,0987 gr. gaben bei 23° und 739 mm. 24,6 cbcm N; entsprechend 0,02695 gr. N bei 0° und 760 mm. und nach dem Glühen des ausgeschiedenen $PtCl_2$ 0,3628 gr. Pt.

Berechnet.	Gefunden.
1) 26,67% N.	1) 28,13% N.
2) 26,67% N.	2) 27,3% N.
1) 0,3771 gr. Pt.	1) 0,3510 gr. Pt.
2) 0,3703 gr. Pt.	2) 0,3628 gr. Pt.

Hydrazinmonochlorhydrat $\begin{matrix} NH_2HCl \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$

Erhitzt man Hydrazinbichlorhydrat bis 160°, so verliert die Substanz nach und nach reichlich Salzsäure. Nach längerem Erhitzen bis 180° wurde das Gewicht der Substanz constant. Der Verlust entsprach sehr nahe der Abspaltung von einem Molekül Salzsäure.

1 gr. Bichlorhydrat brauchten ungefähr 10 Stunden, bis dieser Punkt erreicht wurde, der Rückstand erstarrte zu einer äusserst schwer zerreiblichen krystallinischen Masse.

Hydrazinmonochlorhydrat löst sich schwer in siedendem absoluten Alkohol; das aus der Schmelze erstarrte Salz musste stundenlang damit gekocht werden, bis es in Lösung ging. Beim Erkalten des Lösungsmittels scheidet es sich in zollangen, weissen Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 89° und sind in Wasser leicht löslich, in ihrem chemischen Verhalten zeigen sie alle characteristischen Eigenschaften der Hydrazinsalze.

0, 1017 gr. Substanz gaben bei 20° und 738 mm Druck 37,5 cbcm. N.; entsprechend 0,04163 gr. N. bei 0° u. 760 mm. Druck.

0,1501 gr. Substanz gaben 0,1044 gr. H_2O; entsprechend 0,01157 gr. H.

0,0965 gr. Substanz gaben 0,1884 Ag Cl + 0,0187 gr. Ag = 0,05003 gr. Cl.

Berechnet	Gefunden
40,88 N.	40,95 N.
7, 3 H.	7,71 H.
51,82 Cl.	51,86 Cl.

Hydrazinsulfat $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} H_2SO_4$.

Krystallisirt wasserfrei in dicken, glasglänzenden, klinobasischen Tafeln, oder langen dünnen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Dieselben sind unlöslich in Alkohol. 100 Theile von 22° lösen 3,055 Theile Hydrazinsulfat. Spec. Gew. 1,378. Schmilzt bei 254° unter Gasentwicklung. Im Reagenzrohr über der Flamme erhitzt, schmilzt es unter explosionsartiger Gasentwicklung und bildet dabei schwefligsaures Ammonium, schweflige Säure, H_2S und in grossen Mengen S. Wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Salzes, kann man die Sulfatbildung dazu benutzen, um Hydrazin aus anderen Salzgemischen durch Schwefelsäure auszufällen. Die übrigen leicht löslichen Hydrazinsalze geben in mässig concentrirter Lösung sofort einen Niederschlag von Hydrazinsulfat.

Hydrazinsulfat $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} H_2SO_4$. *)

0,2815 gr. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt. 0,1251 gr H_2O; entsprechend 0,0139 gr. H.

0,2524 gr. gaben bei 23° und 743 mm., 49 cbcm. N; entsprechend 0,053958 gr. N. bei 0° und 760 mm.

Berechnet auf $N_2H_4H_2SO_4$.		Gefunden.
	p. c.	
H_4 = 4 —	4,62 H.	4,93 H.
N_2 = 28 —	21,54 N.	21,38 N.

Ameisensaures Hydrazin $\begin{matrix} NH_2.HCOOH \\ | \\ NH_2.HCOOH \end{matrix}$

erhält man durch Zersetzung von Tri-Azoessigsäure mit kochendem Wasser oder auch mit nicht ganz wasserfreiem Alkohol Da das Salz in Wasser überaus leicht löslich ist; so trocknet die Lösung nur zu einem allmählich krystallisirenden Syrup ein. Nimmt man denselben mit wenig Wasser wieder auf und versetzt die Lösung mit absolutem Alkohol, so scheidet sich das Salz in weissen Flocken, welche aus kleinen Krystallnädelchen bestehen, aus. Bei der Zersetzung der Tri-Azoessigsäure mit Alkohol wurde der Körper in centimeterlangen rechtwinkeligen Tafeln erhalten. Schmilzt bei 128° C. unter heftiger Gasentwicklung. Beim Kochen mit Schwefelsäure destillirt Ameisensäure über.

1) 0,1640 gr. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1160 gr. CO_2 und 0,0957 gr. H_2O; entsprechend 0,03163 gr. C. und 0,01063 gr. H. — 0,1362 gr. gaben bei 16° und 739 mm. 27,2 cbcm. N; entsprechend 0,030820 gr. N. bei 0° und 760 mm.

2) 0,1340 gr. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt; 0,0943 gr. CO_2 und 0,0784 gr. H_2O; entsprechend 0,02571 gr. C. und 0,008711 gr. H. — 0,1373 gr. gaben bei 22° u. 740 mm 28,2 cbcm. N; entsprechend 0,03108486 gr. N. bei 0° und 760 mm.

*) Wurde schon von Curtius früher analysirt.

Berechnet auf NH_2HCOOH | NH_2HCOOH			Gefunden	
		p. c.		
C_2 = 24	—	19,35 C	1) 19,28	2) 19,18
N_2 = 28	—	22,58 N	22,62	22,64
H_8 = 8	—	6,44 H	6,48	6,50
O_4 = 64	—	51,63 O	51,62	51,68
M = 124		100,00	100,00	100,00

Kohlensaures Hydrazin.

Wässrige Hydrazinlösung zieht schon aus der Luft Kohlensäure an. Beim Verdunsten der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit im Vacuum blieb ein stark kaustischer Syrup zurück, welcher auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure die characteristischen Niederschläge gab. Die Substanz ist sehr hygroscopisch, aber in Alhohol schwer löslich.

Essigsaures Hydrazin

wurde durch Zersetzung aus dem Sulfat mit essigsaurem Baryt, als weisse, krystallinische, sehr leicht lösliche Masse erhalten.

Oxalsaures Hydrazin

krystallisirt in kleinen, harten, glänzenden Krystallen aus, wenn man Tri-Azoessigsäure mit einer kalt gesättigten, wässrigen Oxalsäure-Lösung kocht. Es ist schwerer löslich in Wasser, als das ameisen- und essigsaure Salz.

Salpetersaures Hydrazin

erhält man aus dem kohlensauren Salz durch Versetzen mit Salpetersäure, als sehr leicht lösliches krystallinisches Salz.

Hydrazin oder Diamid.

Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung

NH_2
| selbst sind noch unbekannt. Höchst wahrscheinlich
NH_2
bildet Diamid ein Gas oder eine niedrig siedende Flüssigkeit. Seine Molekulargrösse geht aus der Existenz eines Monochlorhydrates und aus dem ermittelten Molekulargewicht des Benzalazins und Cinnamylidenazins hervor. Das Diamid besitzt ausserordentliche Verwandschaft zum Wasser und bildet noch viel wahrscheinlicher, als das Ammoniak, sobald es mit Wasser in Berührung kommt, ein Hydrat. Da nun, wenn man das Hydrazin aus seinen Salzen in Freiheit setzen will, man die Oxyde oder Oxydhydrate der Alkalien oder alkalischen Erden anwenden muss, bei dieser Reaction nach der Gleichung:

$$N_2H_4(AH)_2 + R_2O = N_2H_4 + H_2O + 2RA.$$

stets aber Wasser entsteht, so erhält man das Diamid niemals ohne letzteres. —

Die Substanz wurde mit wasserfreiem Aetz-Kalk aus einem silbernen Destillationsgefäss, dessen aufsteigendes Rohr eine U-förmige Biegung nach unten besass, um jedes Uebers pritzen von alkalischer Lauge zu vermeiden, unter Ausschliessen von Gummi und anderen Bindemitteln, in ein silbernes, mit Kalkstücken gefülltes, horizontal liegendes Rohr hineindestillirt. Bei Anwendung von kleinen Mengen drang kein alkalisch reagirendes Gas durch die Kalkschicht hindurch.

Als hierauf das horizontal liegende Rohr schwach mit der Flamme erhitzt wurde, setzten sich Tropfen in der gläsernen Vorlage ab, welche sich beim Durchleiten eines Luftstromes nur ausserordentlich schwer verflüchtigten und aus Hydrazin in Wasser gelöst bestanden.

Da mir noch nicht sehr grosse Salzmengen zur Destillation zur Verfügung standen, wurde von Versuchen, das Hydrazin wasserfrei zu erhalten, vorläufig abgesehen und die Hydratlösung selbst in möglichst concentrirtem Zustand auf folgende Weise gewonnen:

8 gr. reines Hydrazinbichlorhydrat wurden in den oben

erwähnten Destillationskolben gebracht, dessen Condensationsrohr in seinem horizontalen Theile nun einfach schräg geneigt durch eine Kühlvorrichtung hindurchlief und mit 20 gr. Aetzkali in 20 gr. Wasser gelöst übergossen.

Es trat heftige Erwärmung unter Zischen und Aufsteigen eines weissen Rauches ein, worauf der Kolben möglichst schnell an den Condensator angeschraubt wurde. Als Vorlage diente ein graduirter Cylinder, in welchem, sobald die Lösung zum Sieden gebracht war, eine wasserhelle schwerbewegliche Flüssigkeit in eigenthümlich langgezogenen Tropfen überdestillirte.

Der Annahme, dass das Hydrazin in Wasser als Hydrat existirt, entspricht sein ganzes Verhalten in der wässrigen Lösung. Aus verdünnter Flüssigkeit destilliren zunächst nur Spuren über. Je concentrirter der Rückstand wird, desto reicher an Base wird das Destillat. Eine Auflösung von Hydrazin in Wasser, welche im Cubikcentimeter 0,06 gr. Diamid enthält, ist nahezu vollkommen geruchlos, trotzdem erhält man mit Salzsäure- oder Salpetersäure-Dämpfen starke Nebelbildung.

Beim Verdunsten dieser Lösung im Vacuum über wasserfreiem Aetzkali, wobei die Flüssigkeit allmählich spurlos verschwindet, kommt in der Glocke der höchst eigenthümliche Geruch des Diamids zum Vorschein. Derselbe erinnert kaum an Ammoniak, ist schwach laugenartig und erweckt in Nase und Rachen ein sehr unangenehmes Gefühl. Oeffnet man das Destillationsgefäss, nachdem die letzten Spuren von Flüssigkeit ausgetrieben sind, dasselbe also jedenfalls vollkommen mit Hydraziudämpfen ausgefüllt ist, so dringt dem Beobachter ein ungemein scharfer, angreifender, jedoch ebenfalls nicht mit Ammoniak unmittelbar zu vergleichender, Geruch entgegen.

Die Hydrazindämpfe wirken auf Gummi, Kork etc. ausserordentlich stark ätzend, eine Eigenschaft, welche E. Fischer*) ebenfalls beim Aethylhydrazin und Methylhy-

*) Ann. 199. 290.

drazin in hohem Maasse beobachtet hat, Die concentrirte wässrige Hydrazinlösung schmeckt stark laugenartig und hinterlässt auf der Zunge zunächst ein Gefühl von Kälte. Es bleibt an der Stelle noch längere Zeit Empfindungslosigkeit fortbestehen.

Die Absorptionsstreifen, welche eine wässrige Blutlösung aufweist, verschwinden auf Zusatz einer Hydrazinlösung fast momentan und zwar ausserordentlich viel schneller, als durch die entsprechende Menge Hydroxylaminsalz.

Hydrazin ist das stärkste Reductionsmittel, welches wir kennen. Hydrazinlösung zu Platinchloridlösung im Ueberschuss gefügt, scheidet metallisches Platin in schönen silberglänzenden Stücken aus. In saurer Lösung reducirt es dagegen Platinchlorid, wie ich oben mittheilte, nur zu Platinchlorür; in derselben Weise fällt es die sämmtlichen Schwermetalle schon in der Kälte, wenn man die neutralen Salzlösungen mit Hydrazin übersättigt. Silber scheidet sich in compacten glänzenden Stücken von scheinbar krystallinischer Structur aus. Mit sehr verdünnten Lösungen kann man Metallspiegel von tadelloser Schönheit erzeugen. Aus Aluminiumsalzen wird Thonerde, aus chromsauren Salzen direct Chromoxyd ausgefällt. Mit Quecksilberchlorid entsteht zunächst ein gelb gefärbtes Doppelsalz, welches schnell metallisches Quecksilber abscheidet. In saurer Lösung wird Eisenchlorid, zu Eisenchlorür, Chlorkupfer zu Kupferchlorür reducirt.

Condensationsproducte von Hydrazin mit Aldehyden.

Hydrazin verbindet sich, da die beiden Amidgruppen anderen Körpern gegenüber gleichwerthig sind, nur mit zwei Molekülen Aldehyden der fetten und aromatischen Reihe unter Wasseraustritt zu wohl characterisirten Condensationsproducten:

$$2R''O + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} N = R'' \\ | \\ N = R'' \end{matrix} + 2H_2O.$$

Die Verbindungen zeichnen sich durch besondere Schwerlöslichkeit aus. Man scheidet deshalb das Hydrazin aus Verbindungen mit Säuren am bequemsten durch Zusatz eines aromatischen Aldehyds ab. Die Körper sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber mehr oder weniger leicht in Alkohol und Aether und krystallisiren sehr schön aus diesem Lösungsmittel. Durch kochendes Wasser werden sie nicht verändert. In verdünnten Säuren und Alkalien sind sie ebenfalls unlöslich; durch Kochen mit Säuren werden sie aber quantitativ unter Wasseraufnahme in ihre Componenten gespalten:

$$\begin{matrix} N = R'' \\ | \\ N = R'' \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + 2R''O.$$

Benzalazin

$$\begin{matrix} N = HC - C_6H_5 \\ | \\ N = HC - C_6H_5 \end{matrix}$$

bildet sich in allerverdünntesten sauren oder alkalischen Lösungen von Hydrazin beim Schütteln mit Benzaldehyd. Die Flüssigkeit wird augenblicklich milchig und scheidet alsbald eine schwefelgelbe flockige Masse ab, welche sich in viel überschüssigem Benzaldehyd auflöst und in diesem Falle mit Aether ausgeschüttelt werden muss. Die Flocken werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper scheidet sich in beliebig langen glänzenden gelben Prismen beim Erkalten aus. Benzalazin schmilzt bei 93° C., ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser und ist ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc., ferner ist es mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es glatt in Benzaldehyd und das betreffende Salz des Hydrazins.

0,1610 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,0848 gr. H_2O und 0,4753 gr. CO_2; entsprechend, 0,009428 gr. H und 0,12962 gr. C.

0,1081 gr. gaben bei 23° und 741 mm. 13,3 cbcm. N; entsprechend 0,014606 gr. Stickstoff bei 0° und 760 mm.

Berechnet auf $N = CH - C_6H_5$ | $N = CH - C_6H_5$			Gefunden.
		p. c.	p. c.
C_{14}	= 168	— 80,77 C	80,51
H_{12}	= 12	— 5,77 H	5.85
N_2	= 28	— 13,46 N	13,51
M	= 208	100,00	99,87

Benzalazin zerfällt beim Destilliren in Stickstoff und Stilben.

$$N_2 (CHC_6H_5)_2 = N_2 + \begin{matrix} CHC_6H_5 \\ \| \\ CHC_6H_5 \end{matrix}$$

welches in grossen Blättern vom Schmelzpunkt 124° und Siedepunkt 305°—310° aus Alkohol krystallisirte. Eine Analyse ergab die Zusammensetzung des Stilbens.

Als noch stickstoffhaltiges Zwischenproduct bildet sich vielleicht Tribenzylidenazin $N_2(CH - C_6H_5)_3$.

Das Benzalazin wurde anfänglich für eine unzersetzt siedende Substanz gehalten, in dem die sehr gleichmässige Stickstoffentwicklung beim Destilliren nur als Siedeerscheinung betrachtet wurde. Es wurde deshalb versucht, die Molekulargrösse nach V. Meyer's Methode im Schwefelbad auszuführen. Drei Versuche stimmten unter einander überein. Aus ihnen ging aber hervor, dass dem Benzalazin die halbe Molekulargrösse zukommt.

Gefunden i. M.	Berechnet auf $\frac{N_2(CHC_6H_5)_2}{2}$
D = 3,729	D = 3,603
M = 107,72	M = 104.

Der Zerfall des Benzalazins in Stickstoff und Stilben erklärt diese Erscheinung vollkommen.

Um eine Bestätigung der Molekulargrösse des Diamids

selbst zu erhalten, wurde das Molekül des Benzalazins nach der Methode von Raoult, durch die Beobachtung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Flüssigkeiten, bestimmt. Diese Bestimmungen wurden mit gütiger Erlaubniss des Herrn Professor Dr. E. Wiedemann im hiesigen physicalischen Institute ausgeführt. —

Mit Eisessig, wie mit Benzol, ergaben sich Zahlen, welche die Formel: $\begin{matrix} N = CH - C_6H_5 \\ | \\ N = CH - C_6H_5 \end{matrix}$ bestätigen.

1) Erniedrigung des Gefrierpunktes des Eisessigs durch Benzalazin.

E = Erstarrungspunkt der Lösungen.
C = Die beobachtete Depression.
A = Die für 1 gr. Substanz und 100 gr. Eisessig berechnete Depression.
M = Das berechnete Molekulargewicht.
Erstarrungspunkt des Eisessigs: 15,39°.
Angewandt 0,9095 gr. Substanz, in 102,47 gr. Eisessig gelöst.

E.	C.	A.	M.
15,21	0,18	0,2002	194,8
15,21	0,18	0,2002	194,8
15,21	0,18	0,2002	194,8

2) Gefrierpunktserniedrigung des Benzols durch Benzalazin.

Erstarrungspunkt des Benzols: 5,81°.
Angewandt 0,3000 gr. Substanz, in 34,61 gr. Benzol gelöst.

E.	C.	A.	M.
5,61	0,20	0,237	212
5,61	0,20	0,2307	212
5,61	0,20	0,2307	212

Berechnet für M.	Gefunden
208	1) 194,8 2) 212.

Reduction des Benzalazins.

Lässt man auf Benzalazin in alkoholischer Lösung Natrium einwirken, so spaltet sich bei fortschreitender Reduction das Molekül schliesslich in zwei Moleküle Benzylamin:

$$\begin{matrix} N = HC - C_6H_5 \\ | \\ N = HC - C_6H_5 \end{matrix} + 3H_2^{\cdot} = 2\ NH_2 - CH_2 - C_6H_5$$

Benzalazin — Benzylamin.

Diese Reduction gelingt nur bei einem grossen Ueberschuss von Natrium vollständig. Die alkoholische Lösung wurde in viel Wasser gegossen, die ausgeschiedene Base durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit von Spuren nicht reducirter Substanz abfiltrirt, dann mit Natronlauge wieder alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und die aetherische Lösung zur Trockne verdunstet. Der ölige Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtrirt, eingedampft und der krystallisirte Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt der in schönen Blättern ausgeschiednen Base stimmt genau mit dem des reinen Benzylaminchlorhydrat [252°] überein. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelte sich der characteristische Geruch des Benzylamins.

Lässt man dagegen Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung von Benzalazin einwirken, so entsteht das symmetrische Dibenzylhydrazin:

$$\begin{matrix} N = CH - C_6H_5 \\ | \\ N = CH - C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2 = \begin{matrix} HN - CH_2 - C_6H_5 \\ | \\ HN - CH_2 - C_6H_5 \end{matrix}$$

Benzalazin — Dibenzylhydrazin (symm.).

Bei der Darstellung des salzsauren Salzes dieser Base wurde genau wie bei der Reduction des Benzalazins durch Natrium verfahren.

Symmetrisches Dibenzylhydrazinmonochlorhydrat

$$\begin{matrix} HN - CH_2 - C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\quad HCl \\ HN - CH_2 - C_6H_5 \end{matrix}$$

scheidet sich aus heissem absoluten Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen aus, der Körper reducirt, als secundäres Hydrazin, noch Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Die Base erinnert in ihrem Geruch an Benzylamin. Sie entspricht in ihrer Zusammensetzung vollkommen derjenigen des Hydrazobenzols oder symmetrischen Diphenylhydrazins. Das Monochlorhydrat schmilzt bei 140°, es ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und heissem Alkohol.

0,1324 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3276 gr. CO_2 und 0,0853 gr. H_2O; entsprechend 0,0893 gr. C. und 0,00947 gr. H.

0,0936 gr. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 23° und 732 mm. 10,0 cbcm.; entsprechend 0,010844 gr. Stickstoff bei 0° und 760 mm. 0,1191 gr. gaben, in wässriger Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,06871 gr. AgCl; entsprechend 0,01700 gr. Cl.

Berechnet für $N_2H_2(CH_2C_6H_5)_2HCl$	p. c.	Gefunden p. c.
C_{14} = 168 —	67,60	67,45
H_{16} = 16 —	6,84	7,15
N_2 = 28 —	11.28	11,58
Cl = 35,5 —	14,28	14,27
M = 247,5	100,00	100,45.

O-Oxybenzalazin

$$\begin{matrix} & & OH \\ & & / \\ & C_6H_4 - CH = N \\ & & \quad | \\ & C_6H_4 - CH = N \\ & & \quad \backslash \\ & & OH \end{matrix}$$

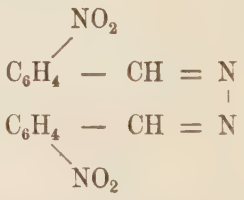
Krystallisirt, auf dieselbe Weise wie Benzalazin aus Salicylaldehyd und Hydrazinsalz dargestellt, aus Alkohol in silberglänzenden, fast farblosen, breiten Nadeln oder Blättern. Unlöslich in Wasser, schwer löslich selbst in siedem-

dem Alkohol. Der Körper schmilzt bei 205° und zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren, unter Wasseraufnahme, in seine Componenten.

0,1882 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4815 gr. CO_2 und 0,0901 gr. H_2O; entsprechend 0,1313 gr. C und 0,01001 gr. H. — 0,2094 gr. gaben, CuO verbrannt, bei 25° und 738 mm. 22,7 cbcm. N; entsprechend 0,02456 gr. N bei 0° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$			Gefunden
		p. c.	p. c.
C_{14}	= 168 —	70,00	69,76
H_{12}	= 12 —	5,00	5,32
N_2	= 28 —	11,66	11,72
O_2	= 32 —	13,24	13,20
M	= 240	100,00	100,00

O-Nitrobenzalazin



wurde auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von O-Nitrobenzaldehyd zu einer verdünnten, wässrigen Auflösung von Hydrazinsalzen erhalten. Die Verbindung ist in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, zarten, anisotropen Nadelbüschelchen von hellgelber Farbe, welche beim Kochen mit Säuren wieder O-Nitrobenzaldehyd ausscheiden.

Die Substanz schmilzt bei 181°. — 0,0844 gr. Substanz gaben mit CuO verbrannt, 0,1746 gr. CO_2 und 0,0263 gr. H_2O; entsprechend 0,04761 gr. C. und 0,00292 gr. H. — 0,1420 gr. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 740 mm. 24,2 cbcm. N; entsprechend 0,0270725 gr. N. bei 0° und 760 mm. —

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O_4$		Gefunden
	p. c.	p. c.
C_{14} = 168 —	56,37	56,17
H_{10} = 10 —	3,35	3,46
N_4 = 56	18,86	19,04
O_4 = 64	21,42	21,33
M = 298	100,00	100,00

Cinnamylidenazin.

$$C_6H_5CH = CH - CH = N$$
$$\vdots$$
$$C_6H_5CH = CH - CH = N$$

wird, wie Benzalazin, durch Schütteln von Hydrazinsalzlösung mit Zimmtaldehyd erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, langen Nadeln, welche in Alkohol leichter löslich sind, als die beiden vorigen Condensationsproducte, aber schwerer als Benzalazin. Dieser Körper wird durch Kochen mit verdünnten Säuren ebenfalls wieder in seine Componenten zerlegt. Cinnamylidenazin schmilzt bei 162°.

0,1231 gr. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3740 gr. CO_2 und 0,0759 gr. H_2O; entsprechend 0,1020 gr. C und 0,00843 gr. H. — 0,1128 gr. gaben bei 22° und 742 mm. 11,2 cbcm. N; entsprechend 0,012379 gr. N. bei 0 und 760 mm. —

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$		Gefunden
	p. c.	p. c.
C_{18} = 216 —	83,08	82,86
H_{16} = 16 —	6,16	6,85
N_2 = 28 —	10,76	10,97
M = 260	100,00	100,68.

Molekulargewichtsbestimmungen, durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig nach Raoult's Methode ausgeführt, bestätigten die gefundene Zusammensetzung der Substanz.

E = Erstarrungspunkt der Lösung.

C = Beobachtete Depression.

A = Für 1 gr. Substanz und 100 gr. Eisessig berechnete Depression.
M = Daraus berechnetes Molekulargewicht.
Erstarrungspunkt des Eisessigs: 15,30°.
Angewandt 0,8445 gr. Substanz in 101,99 gr. Eisessig gelöst.

E.	C.	A.	M.
15,18	0,12	0,1449	262,2
15,17	0,13	0,1570	248,4
15,17	0,13	0,1570	248,4
		0,1529	255,3

Berechnet für M.	Gefunden i. Mittel.
260.	255,3.

Hydrazin und Glyoxal.

Trägt man Glyoxal in eine wässrige Hydrazinsalzlösung ein, so färbt sich die Flüssigkeit nach wenig Augenblicken tief goldgelb und scheidet alsbald beträchtliche Mengen einer gelben flockigen Substanz aus, welche aus mikrokrystallinischen Nädelchen besteht. Dieser Körper wird von keinem Lösungsmittel aufgenommen. Nur Alkalien, schwieriger Ammoniak, lösen ihn mit blutrother Farbe in der Kälte auf. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat ein tief rothes, schnell dunkel werdendes Silbersalz. Die Substanz verzischt auf dem Platinblech unter Hinterlassung von viel schwer verbrennlicher Kohle. Im Reagenzrohr erhitzt, entsteht viel Blausäure und ein flüchtiges Sublimat. Verschiedene Fällungen zeigten keinen einheitlichen Schmelzpunkt, da die Substanz nicht umkrystallisirt werden konnte.

Die Analyse führte zu der Zusammensetzung $C_8H_{14}N_6O_8$, welches einer Vereinigung von drei Molekülen Hydrazin mit vier Molekülen Glyoxal, merkwürdigerweise ohne Wasserverlust, entsprechen würde.

Es scheint also zwischen Hydrazin und Glyoxal eine

Aldolcondensation vor sich zu gehen und wahrscheinlich vereinigt sich von beiden Substanzen je ein Molekül miteinander.

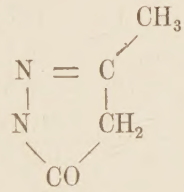
Hydrazin und Ketone.

Hydrazin vereinigt sich mit Ketonen, wie mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Hydrazinsalze reagiren dagegen in saurer oder alkalischer Lösung nur schwierig. Man lässt daher am besten Hydrazinhydratlösung auf die Ketone einwirken, welch' letztere man, falls sie in Wasser unlöslich sind, in alkoholischer Lösung einträgt.

Mit Aceton und Traubenzucker z. B. wurden bis jetzt keine Condensationsproducte isoliert. Acetophenon reagirt dagegen auf Hydrazinlösung unter Bildung eines krystallisirten Productes, ebenso Benzoylessigaether.

Genauer untersucht wurde das Einwirkungsproduct von Acetessigaether auf Hydrazin. Die Reaction geht hier, trotz der Gleichwerthigkeit der beiden Amidogruppen gegenüber den Ketongruppen der Acetessigaethermoleküle, auch bei einem Ueberschuss von Acetessigäther, unter Abspaltung von Wasser und Alkohol, unter Bildung eines Pyrazolonderivates vor sich.

Methyl-Pyrazolon.



Acetessigäther wirkt auf eine sechs procentige wässrige Hydrazinlösung unter starker Erwärmung ein. Die Körper vereinigen sich in aequivalenten Verhältnissen. Practisch verfährt man in der Weise, dass man zu in Wasser suspendirtem Acetessigester unter Erwärmen und Umschütteln solange Hydrazinlösung fügt, bis die Flüssigkeit bleibend alkalisch reagirt. Nach dem Erkalten scheidet sich fast

die ganze Masse des entstandenen Methylpyrazolons aus der schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit in weissen Krystallen ab. Aus der Mutterlauge gewinnt man bis zum letzten Tropfen dieselbe einheitliche Substanz.

6 gr. Acetessigester gaben 5,5 gr. reines Methylpyrazolon.

Methylpyrazolon krystallisirt aus Wasser in glasglänzenden Prismen, aus Alkohol in kleinen, weissen Nädelchen. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich. Von heissem Alkohol wird der Körper nur schwierig aufgenommen.

Methylpyrazolon schmilzt bei 215°, sublimirt im Reagenzrohr unzersetzt in glänzenden Blättchen, welche denselben Schmelzpunkt [215°] besitzen und löst sich in verdünnten Säuren und in kohlensaurem Natron ziemlich schwierig auf.

0,1688 gr. Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3015 gr. CO_2 und 0,0943 gr. H_2O; entsprechend 0,08222 gr. C und 0,01047 gr. H.

0,0953 gr. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 741 mm. 24,6 cbcm. N; entsprechend 0,027414 gr. N bei 0° und 760 mm.

Berechnet auf $C_4H_6N_2O$			Gefunden
		p. c.	p. c.
C_4	= 48 —	48,97	48,71
H_6	= 6 —	6,12	6,20
N_2	= 28 —	28,56	28,76
O	= 16 —	16,35	16,33
M	= 98	100,00	100,00